بررسی تشکیل فازهای مختلف در فرایند کَلسینه شدن مخلوط کائولن و کَلسیت*

محمد صادق ساقیان(۱)   رحیم نقی زاده (۲)   حسین سرپولکی(۳)

چکیده

در این تحقیق، تأثیر عوامل دما و زمان کَلسینه شدن و فرایند آسیاکاری بر ترکیبات حاصل از واکنش حالت جامدِ مخلوط کائولن و کَلسیت بررسی شده است. بررسی پیک‌های حاصل از آنالیز حرارتی افتراقی (DTA) و الگوی پراش اشعه‌ی X نشان داد که در حدود دمای ۹۹۰ °C، ژلنیت به‌عنوان فاز اصلی تشکیل می‌شود و در دمای ۱۲۰۰ °C، به فاز آنورتیت تبدیل می‌شود. تأثیر آسیاکاری بر تشکیل فازها بررسی شد و نتایج نشان دادند که با افزایش زمان آسیاکاری در دمای کَلسینه شدن ۹۰۰ °C، فاز آنورتیت که مطلوب است، به‌جای ژلنیت تشکیل می‌شود.

واژه‌های کلیدی آلومینوسیلیکات کلسیم، آسیای سیّاره‌ای، آنورتیت، ژلنیت.

An Investigation into the Phase Formation during Calcination of Kaolin and Calcite Mixture

M. S Saghian   R. Naghizadeh   H. Sarpoolaky

Abstract

In this research, the effects of temperature, time and grinding on the types of phases in the calcined kaolin and calcite mixture was investigated. Differential thermal analysis (DTA) and X-Ray diffraction of samples showed that gehlenite is formed at 990 ˚C as the main phase which transforms into anorthite with an increase in the temperature to 1200 ˚C. After grinding the mixture and with increasing the grinding time at the calcination temperature of 900 ˚C, anorthite was recognized to be the main phase.

Keywords Calcium aluminosilicates, Planetary ball mill, Anorthite, Gehlenite

* نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۱/٤/۱۷ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹۲/۵/۱٦ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه علم وصنعت ایران

(۲) نویسنده مسئول، استادیار، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه علم وصنعت ایران

(۳) دانشیار، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه علم وصنعت ایران

مقدمه

مشکل آلودگی آب به‌ویژه با یون‌های فلزات سنگین، با گسترش شهرها و صنایع در حال افزایش است. فعالیّت‌های صنعتی مثل معدن‌کاری، تغلیظ مواد معدنی، فلزکاری، ساخت باتری، ساخت کاغذ، تولید و مصرف کود، دبّاغی و مانند آن‌ها، موجب ورود عناصر و یون‌های مختلف به پساب‌ها می‌شود [1]. برای حذف فلزات سنگین از پساب‌ها، از روش‌های گوناگونی نظیر تبادل یونی، رسوب‌دهی شیمیایی، فیلتر کردن و جذب سطحی استفاده می‌شود. در روش تبادل یونی، از زئولیت‌ها به‌صورت گسترده‌ای استفاده می‌شود، ولی تمایل زئولیت‌ها برای جذب فلزات قلیایی و قلیایی خاکی که در اکثر پساب‌ها وجود دارند، بیش از فلزات سنگین است [2,3].

جذب کاتیونی آلومینوسیلیکات‌های قلیایی و قلیایی خاکی مانند ترکیب‌های سنتز شده در سیستم $CaO.Al_2O_3.SiO_2$، قابل مقایسه با زئولیت‌ها می‌باشد. افزون بر این، وجود فلزات قلیایی در محیط‌های حاوی فلزات سنگین تأثیری بر کارکرد آن‌ها ندارد [3,5]. آنورتیت ($CaAl_2Si_2O_8$ یا $CaO.Al_2O_3.2SiO_2$)، یکی از این ترکیب‌ها است که دارای شبکه‌ی سه بعدی است که در آن، یون‌های Al^{3+} جای‌گزین برخی از یون‌های Si^{4+} می‌شوند و در نتیجه، شبکه دارای بار منفی می‌شود و با قرارگیری یون‌های کلسیم در مواضع بین شبکه‌ای، تعادل بار الکتریکی ایجاد می‌شود [6]. ترکیب $CaAl_2Si_2O_8$ با ساختار لایه‌ای از لایه‌های تتراهدرال تشکیل شده است که در آن، چهاروجهی‌های AlO_4 و SiO_4 از گوشه به‌یک‌دیگر وصل شده‌اند. برای سنتز ترکیبات آلومینوسیلیکات کلسیمی، از کائولن استفاده شده است. کائولن حاوی کانی کائولینیت $Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$ به‌همراه ناخالصی‌های مختلف می‌باشد. دلیل استفاده از کائولن، نزدیک بودن نسبت مولی SiO_2/Al_2O_3 در آن با نسبت مربوط به آنورتیت است [7].

در یک کار پژوهشی، فاز حاصل از کَلسینه شدن مخلوط کَلسیت و کائولن جورجیا با نسبت مولی ۱:۱ از CaO و Al_2O_3 در ۹۰۰ °C، ژلنیت ($2CaO.Al_2O_3.SiO_2$) به همراه مقدار کمی آنورتیت با ساختار لایه‌ای بوده است. دلیل تشکیل ژلنیت علی‌رغم استفاده از مواد اولیّه با نسبت استوکیومتری از آنورتیت، ناهمگنی پودر و در نتیجه، تمایل به تشکیل فازی غنی از کلسیم به‌دلیل بیش‌تر بودن ضریب نفوذ آن نسبت به آلومینیم و سیلیسیم ذکر شده است [7]. میزان CaO در فاز آنورتیت و ژلنیت به‌ترتیب ۲۰/۲ و ٤۰/۹ درصد وزنی می‌باشد.

واکنش تشکیل فاز ژلنیت توسط مَکِنزی و همکارانش،[8]، مطابق با رابطه‌ی (۱) پیشنهاد شده است:

$$Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 2CaCO_3 \rightarrow Ca_2Al_2SiO_7 + SiO_2 + 2H_2O + 2CO_2 \quad (۱)$$

ترائوره و همکارانش، [9]، واکنش متاکائولن و اکسید کلسیم را دو مرحله‌ای در نظر گرفته‌اند، به این صورت که در مرحله‌ی اوّل، فاز میانی ژلنیت از واکنش متاکائولینیت و اکسید کلسیم مطابق با رابطه‌ی ۲ تشکیل می‌شود. در مرحله‌ی بعدی، فاز آنورتیت طبق رابطه‌ی ۳ از واکنش ژلنیت با اکسید آلومینیم و اکسید سیلیسیم موجود در متاکائولینیت و کوارتز که به‌عنوان ناخالصی در متاکائولن وجود دارد، به‌دست می‌آید. افزون بر این، امکان تشکیل ترکیبات سیلیکات کلسیمی نیز وجود دارد [8].

$$Al_2Si_2O_7 + (2 + n)CaO \rightarrow Ca_2Al_2SiO_7 + nCaO.SiO_2 \quad (۲)$$

$$Ca_2Al_2SiO_7+3SiO_2+Al_2O_3 \rightarrow 2CaAl_2Si_2O_8 \quad (۳)$$

جوریک و همکارانش، [10]، با توجه به رابطه‌ی ٤ فاز سیلیکات کلسیم ($CaO.SiO_2$) را نیز در تشکیل آنورتیت از ژلنیت مؤثر دانسته‌اند، به این صورت که واکنش ژلنیت با متاکائولینیت باقی‌مانده و نیز، ترکیب سیلیکات کلسیم تشکیل شده حین گرمایش، منجر به تشکیل آنورتیت خواهد شد.

$$2CaO.Al_2O_3.SiO_2 + 2(Al_2O_3.2SiO_2) + CaO.SiO_2 \rightarrow 3(CaO.Al_2O_3.2SiO_2) \quad (٤)$$

از میان بررسی‌های انجام گرفته توسط پژوهشگران بر روی نمودار آنالیز حرارتی افتراقی (Differential Thermal Analysis, DTA) نمونه‌های حاوی کائولن و مواد اولیّه‌ی حاوی اکسید کلسیم، می‌توان به پژوهش مَکِنزی و همکارانش، [8]، اشاره کرد که تشکیل فازهای آنورتیت و ژلنیت را بسیار آرام دانسته و به این نتیجه رسیده‌اند که پیک گرمازا ایجاد نمی‌شود، و یا این‌که پیک گرمازا توسط پیک گرمازای تبدیل متاکائولن به فازهای اسپینل Al-Si و مولایت ۳:۲ پوشانده می‌شود. اُکادا و همکارانش، [7]، این پیک گرمازا را در همان دمایی که تبلور فاز اسپینلی از متاکائولن پدید می‌آید، مشاهده کرده‌اند و دلیل تشکیل آن را به تبلور یک فاز آلومینوسیلیکات کلسیم نسبت داده‌اند.

با توجه نتایج این پژوهش‌ها، به‌نظر می‌رسد که فازهای تشکیل شده‌ی $CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ تا دمای ۱۲۰۰°C به بررسی بیش‌تری نیاز دارند. بنابراین، در این تحقیق تلاش شده است که با استفاده از آنالیز حرارتی افتراقی (DTA) مطالعه‌ی بیش‌تری در این زمینه صورت بگیرد و اثر دما، زمان کَلسینه کردن و نیز، آسیاکاری بر محصولات نهایی واکنش مورد بررسی قرار گیرد.

روش‌های تحقیق

از ترکیب $CaCO_3$ محصول شرکت مِرک با کد ۱۰۲۰٦٦ و درجه‌ی خلوص ۹۹/٦ درصد، به‌عنوان منبع اکسید کلسیم و از کائولن همین شرکت با کد ۱۰٤٤٤۰ برای تأمین اکسیدهای سیلیسیم و آلومینیم استفاده شد. در جدول (۱)، آنالیز شیمیایی کائولن به‌کار رفته در این تحقیق نشان داده شده است. کائولن خریداری شده از شرکت مِرک مطابق با مشخصات شرکت مزبور، شامل کانی اصلی کائولینیت و مقادیر جزئی کانی‌های مسکویت و کوارتز بود.

جدول۱ آنالیز شیمیایی کائولن مصرفی

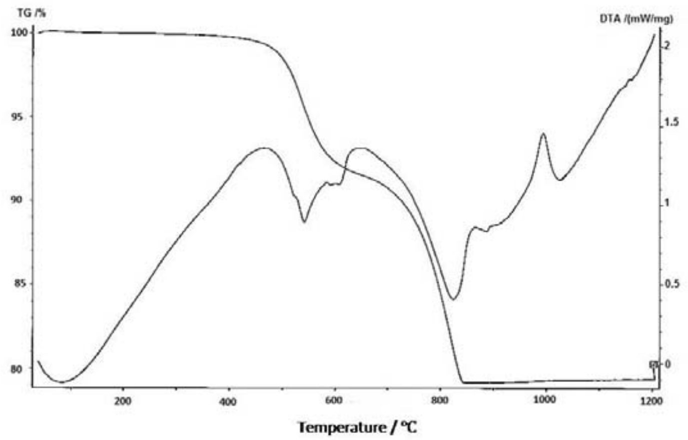
درصد وزنی / نوع ماده	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	K_2O	TiO_2	L.O.I
کائولن Merck	۴۷/۱۸	۳۶/۶۷	۰/۷۹	۰/۲۳	۱/۶۰	۰/۵	۱۳/۰۳

ترکیب انتخاب شده حاوی ٤٤/۰۱ درصد SiO_2، ۳٤/۲۱ درصد Al_2O_3، ۱۸/۸۷ درصد CaO و ۲/۹۱ درصد سایر اکسیدها بود تا تشکیل فازهای سیلیکات کلسیمی و آلومینوسیلیکات کلسیمی مورد بررسی بیشتر قرار گیرد. ترکیب شیمیایی تئوری آنورتیت شامل ۲۰/۲ درصد وزنی CaO، ٣٦/٦ درصد وزنی Al_2O_3 و ٤٣/۲ درصد وزنی SiO_2 بود و سعی شد تا با توجه به درجه‌ی خلوص مواد اولیّه، ترکیب انتخابی شبیه به آنورتیت باشد. برای تهیه‌ی مخلوط ۱۰ گرمی از مواد اولیّه، مقادیر مناسبی از کلسیت و کائولن انتخاب شد و پس از توزین با ترازوی دیجیتالی با دقت ۰/۰۱ گرم، مخلوط شدند. برای تعیین دماهای عملیّات حرارتی، از دستگاه آنالیز حرارتی هم‌زمان TG و DTA ساخت شرکت NETZSCH مدل STA 409 PC با سرعت گرمایش ۱۰ °C/min در محیط هوا استفاده شد. برای انجام آسیاکاری، از آسیای ماهواره‌ای مدل Vrej با ظرف پلی‌اتیلنی به حجم ۱۵۰ میلی‌لیتر و گلوله‌ی آلومینا به‌قطر ۱ سانتی‌متر با نسبت وزن گلوله به پودر ۱۱ به ۱ با سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه استفاده شد. نمونه‌ی به‌دست آمده در کوره‌ی الکتریکی قرار گرفت و با سرعت ۱۰ °C/min گرم شد. سپس، در دمای نهایی به‌مدّت زمان ۲۰ دقیقه تا ۷ ساعت نگه‌داری شد. برای بررسی فازی نمونه‌ها بعد از فرایند کلسینه شدن، الگوی پراش اشعه‌ی ایکس به‌وسیله‌ی دستگاه PHILIPS-PW1800 با تشعشع Cu K_α و فیلتر نیکل تهیه شد. افزون بر این، به‌منظور بررسی ریزساختاری از میکروسکُپ الکترونی روبشی TESCAN (SEM+EDX) مدل Vega استفاده شد

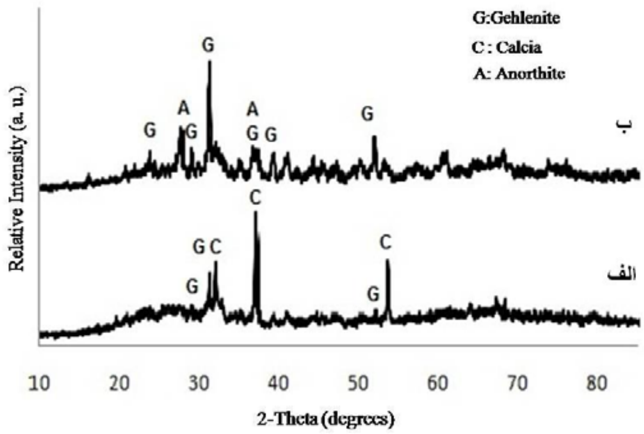
نتایج و بحث

بررسی نمودارهای DTA و TG. مطابق با شکل (۱)، نمودار TG نمونه دو مرحله کاهش وزن در محدوده

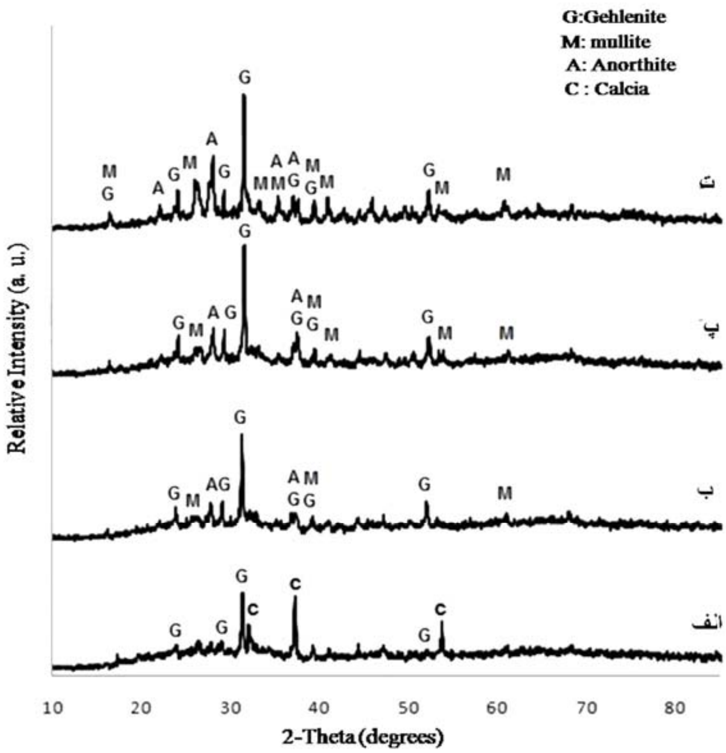
دمایی ˚C ۴۲۰ تا ˚C ۸۲۰ را نشان می‌دهد. نخستین کاهش وزن از حدود ˚C ۴۲۰ آغاز می‌شود که مربوط به خروج آب موجود در ساختار کائولینیت و تبدیل آن به متاکائولینیت است. در مرحله‌ی بعد، کاهش وزن مربوط به تجزیه‌ی کربنات کلسیم و خروج CO_2 می‌باشد که در دمای ˚C ۸۲۰ پایان می‌پذیرد[5]. در این نمودار، بیش از ۲۰ درصد افت وزنی کلّی مشاهده می‌شود. با توجه به فرمول انتخابی که حاوی ۳۳/۷ درصد کربنات کلسیم و ۶۶/۳ درصد کائولن ساخت شرکت مِرک می‌باشد و با توجه به افت وزنی هر کدام از آن‌ها، میزان افت وزنی این فرمول حدود ۲۳ درصد به‌دست می‌آید که تطابق خوبی با نمودار TG دارد. افزون بر این، در شکل (۱) نمودار حاصل از آنالیز حرارتی افتراقی نمونه‌ی حاوی کائولن مِرک و کَلسیت تا دمای ˚C ۱۲۰۰ آورده شده است. پیک گرماگیر در ناحیه‌ی A (حدود ˚C ۵۴۰)، مربوط به تجزیه‌ی کائولن و پیک گرماگیر B (حدود ˚C ۸۲۰) مربوط به تجزیه‌ی کَلسیت می‌باشد. نتایج مربوط به نمودارهای DTA و TG با منابع مطالعاتی، مانند مرجع ۵ هم‌خوانی دارد، امّا در محدوده پیک‌های گرمازا، پیک C در حدود دمای ˚C ۹۹۵ واقع شده است. در نمودار DTA مربوط به کائولن، پیک گرمازایی در این محدوده دمایی مربوط به تشکیل فاز اسپینلی که از متاکائولینیت متبلور می‌شود، وجود دارد. برای بررسی بیش‌تر، نمونه‌ی حاوی کائولن و کَلسیت با همان ترکیب در کوره‌ی الکتریکی قرار داده شد و در دمایی در محدوده‌ی قلّه‌ی گرمازا (˚C ۹۹۵) به‌مدّت زمان ۲۰ دقیقه نگه‌داری شد و سپس، تا دمای محیط سرد گردید. الگوی XRD در شکل (۲– الف) مربوط به نمونه‌ی نگه‌داری شده در دمای ˚C ۹۹۵ به‌مدّت زمان ۲۰ دقیقه نشان می‌دهد که فاز اصلی CaO (شماره کارت ۱۴۹۷–۳۷) واکنش انجام نداده و در کنار آن، پیک‌های اصلی فاز ژلنیت (شماره کارت ۷۵۵–۳۵) قابل مشاهده‌اند. در نمودار DTA، پیک گرمازای ضعیفی در دمای ˚C ۱۱۶۰ (D) دیده می‌شود که برای بررسی آن، نمونه‌ی خام به‌مدّت زمان ۲۰ دقیقه در دمای ˚C ۱۱۶۰ کَلسینه شد و تا دمای محیط سرد شد. مطابق با نتایج شکل (۲– ب)، فازهای ژلنیت و آنورتیت (شماره کارت ۱۴۸۶–۴۱) در الگوی XRD نمونه شناسایی شدند. بنابراین، گمان می رود که پیک مشاهده شده در نمودار DTA، مربوط به تبلور آنورتیت می‌باشد. در این شکل، پیک‌هایی هم در الگوی XRD نمونه مشاهده می‌شوند که با تطبیق آن‌ها با اطلاعات کارت‌های JCPDS، احتمال تشکیل مولایت داده می‌شود. بنابراین، برای بررسی بیش‌تر نمونه‌ها، زمان‌های طولانی‌تر کَلسینه شدن نیز در نظر گرفته شدند.



شکل ۱ نتایج حاصل از آنالیز حرارتی افتراقی (DTA) و وزن سنجی (TG) نمونه تا دمای ˚C ۱۲۰۰ با نرخ گرمایش ˚C/min ۱۰



شکل ۲ الگوی پراش اشعه‌ی ایکس مربوط به نمونه‌های حرارت داده شده به‌مدّت زمان ۲۰ دقیقه در دماهای: الف) ۹۹۵ °C و ب) ۱۱۶۰ °C.



شکل ۳ الگوی پراش اشعه‌ی ایکس نمونه پس از تَکلیس در دماها و زمان‌های مختلف: الف) ۹۹۵ °C به‌مدّت زمان ۱ ساعت، ب) ۹۹۵°C به‌مدّت زمان ۷ ساعت، پ) ۱۱۶۰ °C به‌مدّت زمان ۱ ساعت و ت) ۱۱۶۰ °C به‌مدّت زمان ۷ ساعت.

تأثیر زمان‌های طولانی کَلسینه شدن بر فازهای نهایی

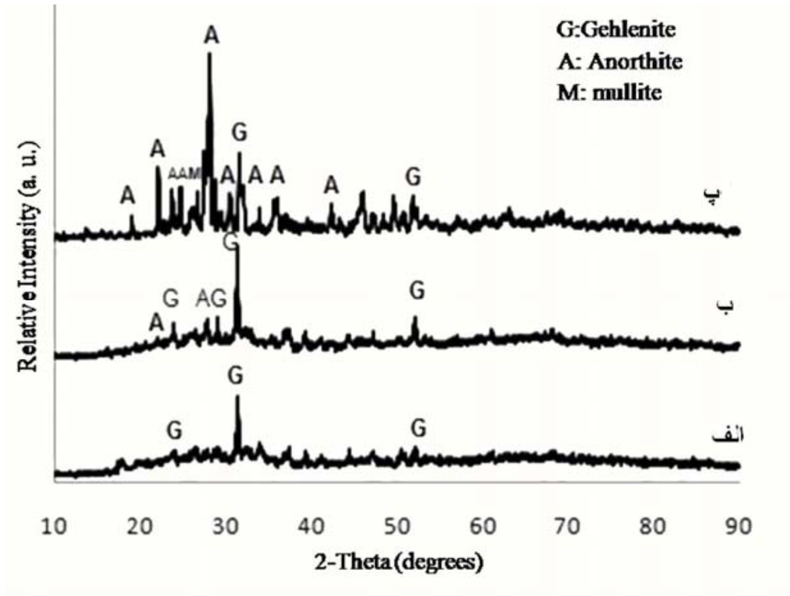
اُکادا و همکارانش، [5]، زمان ۲٤ ساعت و دماهای تا ۱۰۰۰ °C را برای کَلسینه کردن مخلوط کلسیت و کائولن انتخاب کرده‌اند. در پژوهش‌های دیگر، [4,9]، مطالعه‌ی چندانی بر روی عوامل دما و به خصوص زمان کَلسینه کردن صورت نگرفته است. بنابراین، سعی شد تا از زمان‌های مختلف کَلسینه کردن

استفاده شود. نمونه‌ها در دماهای ۹۹۵ °C و ۱۱٦۰ °C به‌مدّت زمان‌های ۱ و ۷ ساعت تکَلیس شدند تا محصولات نهایی واکنش مشخص شوند. با مقایسه‌ی شکل‌های (۳– الف) و (۲– ب) مشخص می‌شود که در دمای ۹۹۵ °C، افزایش زمان از ۲۰ دقیقه به ۱ ساعت تغییر چندانی در پیک‌ها ایجاد نکرده است، امّا با افزایش زمان از ۱ به ۷ ساعت، علاوه بر حذف پیک‌های مربوط به اکسید کلسیم و افزایش شدّت پیک های مربوط به فاز ژلنیت، پیک‌های مربوط به فازهای آنورتیت و مولایت (شماره کارت ۷۷٦–۱۵) مشاهده می‌شوند (شکل ۳– ب).

الگوهای پراش اشعه‌ی ایکس مربوط به نمونه‌ی کَلسینه شده در دمای ۹۹۵ °C به‌مدّت زمان ۷ ساعت و نمونه‌ی کَلسینه شده در دمای ۱۱٦۰ °C به‌مدّت زمان ۱ ساعت مشابهند. در نهایت، در نمونه‌ی تَکلیس شده در دمای ۱۱٦۰ °C به‌مدّت زمان ۷ ساعت، شدّت پیک آنورتیت و مولایت نسبت به نمونه‌های قبل افزایش یافته است (شکل ۳– ت). بنابراین، به‌طور کلی می‌توان نتیجه گرفت که افزایش دما و زمان کلسینه کردن سبب بیش‌تر شدن تبلور فاز آنورتیت می‌شود.

همان‌گونه که در مقدمه‌ی مقاله گفته شد، محققین مختلف ادعا کرده‌اند که در نمونه‌ی حاوی کَلسیت و کائولن با نسبت مولی مناسب، برای تشکیل آنورتیت ابتدا فاز ژلنیت تشکیل می‌شود. ترائوره و همکارانش، [9]، تشکیل آنورتیت را به واکنش ژلنیت و متاکائولن باقی‌مانده وابسته دانسته‌اند، امّا جوریک و همکارانش، [10]، علاوه بر متاکائولن، فاز سیلیکات کلسیمی را نیز در تشکیل آنورتیت مؤثر دانسته‌اند.

برای بررسی دقیق‌تر نقش فاز میانی ژلنیت در تشکیل آنورتیت، به نمونه‌ای نیاز بود که حاوی ژلنیت زیادی بوده و تأثیر دما یا زمان پخت را بتوان بر روی تبدیل فازی آن بررسی کرد. برای این‌منظور، دمای پایین ۹۰۰ °C و مدّت زمان طولانی ٦ ساعت برای کَلسینه شدن نمونه‌ای که فاز اصلی آن ژلنیت بود، انتخاب شد (شکل ٤– الف). با افزایش زمان پخت به ۲٤ ساعت، پیک کوچکی در زاویه‌ی °۲۷/۸۰ در الگوی XRD مشاهده شد که با توجه به اطلاعات کارت‌های JCPDS، به تشکیل آنورتیت مربوط بودند (شکل٤– ب). در نهایت، برای بررسی تأثیر افزایش دما بر تشکیل آنورتیت، نمونه‌ای که در دمای ۹۰۰ °C به‌مدّت زمان ٦ ساعت کَلسینه شده بود و حاوی فاز اصلی ژلنیت بود، مجدداً از دمای محیط با نرخ گرمایش ۱۰ °C/min تا دمای ۱۲۰۰ °C حرارت داده شد و پس از نگه‌داری در این دما به‌مدّت زمان ۲ ساعت، تا دمای محیط سرد شد. با توجه به نتایج شکل (٤– پ)، فازهای حاصل فاز اصلی ژلنیت و فاز آنورتیت می‌باشند. بنابراین، وجود فاز میانی ژلنیت و تبدیل بعدی آن به فاز اصلی آنورتیت در نمونه‌های مورد بررسی تأیید می‌شود. دلیل عدم مشاهده‌ی فاز مولایت در این نمونه‌ها نسبت به نمونه‌ی حرارت داده شده در دمای ۱۱٦۰ °C به‌مدّت زمان ۱ و ۷ ساعت (شکل ۳)، این است که در این‌حالت با فراهم بودن زمان کافی برای نمونه در دمای ۹۰۰°C، فاز ژلنیت به مقدار کافی تشکیل شده است که پس از آن، با حرارت‌دهی تبدیل به آنورتیت می‌شود و متاکائولن فرصت تبدیل به اسپینل و سپس مولایت را پیدا نمی‌کند. در یکی از مراجع، [8]، دلیل تشکیل ژلنیت قبل از تشکیل آنورتیت، شباهت ساختاری ژلنیت و متاکائولینیت بیان شده است، امّا اُکادا و همکارانش، [7]، همگن نبودن مخلوط مواد را عامل تشکیل ژلنیت دانسته‌اند. بنابراین، در ادامه تأثیر آسیاکاری بر محصولات نهایی واکنش مورد بررسی قرار خواهد گرفت.



شکل ٤ الگوی پراش اشعه‌ی ایکس مربوط به نمونه‌ها پس از تَکلیس در دماها و زمان‌های مختلف: الف) ۹۰۰°C به‌مدّت زمان ٦ ساعت، ب) ۹۰۰°C به‌مدّت زمان ۲٤ ساعت و پ) ۱۲۰۰°C به‌مدّت زمان ۲ ساعت.

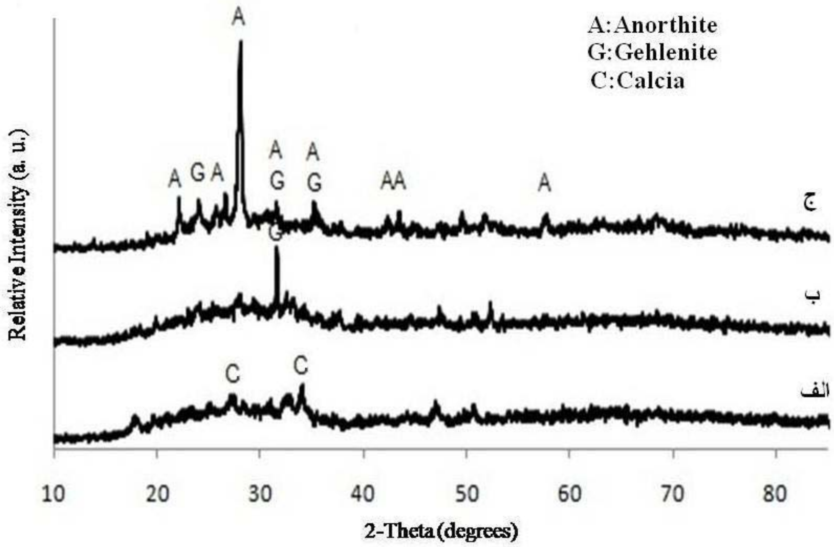
بررسی تأثیر آسیاکاری

آسیاکاری به‌مدّت زمان‌های طولانی با نسبت بالای گلوله به پودر و یا سرعت بالا سبب می‌شود تا غیر از کاهش اندازه‌ی ذرات، تغییراتی در وضعیّت سطحی یا ساختار مواد اولیّه و در نتیجه، واکنش‌پذیری آن‌ها و محصولات نهایی واکنش‌ها پدید آید. در آسیای ماهواره‌ای با سرعت‌های کم، سازوکار سایش و در سرعت‌های بالا، سازوکار برخورد غالب است و برخوردهای پر انرژی افزون بر کاهش اندازه‌ی ذرات، تغییراتی در ساختار مواد ایجاد می‌کنند[11]. به‌منظور بررسی تأثیر آسیاکاری، نمونه‌های آسیاکاری نشده و پس از آسیاکاری به‌مدّت زمانه‌های ۱ و ۱۲ ساعت در دمای ۹۰۰ °C به‌مدّت ۱ ساعت کَلسینه شدند. در الگوی پراش اشعه‌ی ایکس مربوط به نمونه‌ی آسیا نشده در شکل (٥-الف)، اثری از فاز ژلنیت یا آنورتیت دیده نمی‌شود و پیک‌های کَلسیا (CaO) و احتمالاً فاز بی‌شکل متاکائولن وجود دارند، امّا اثر آسیاکاری را می‌توان در شکل‌های (٥- ب) و (٥- پ) مشاهده کرد.

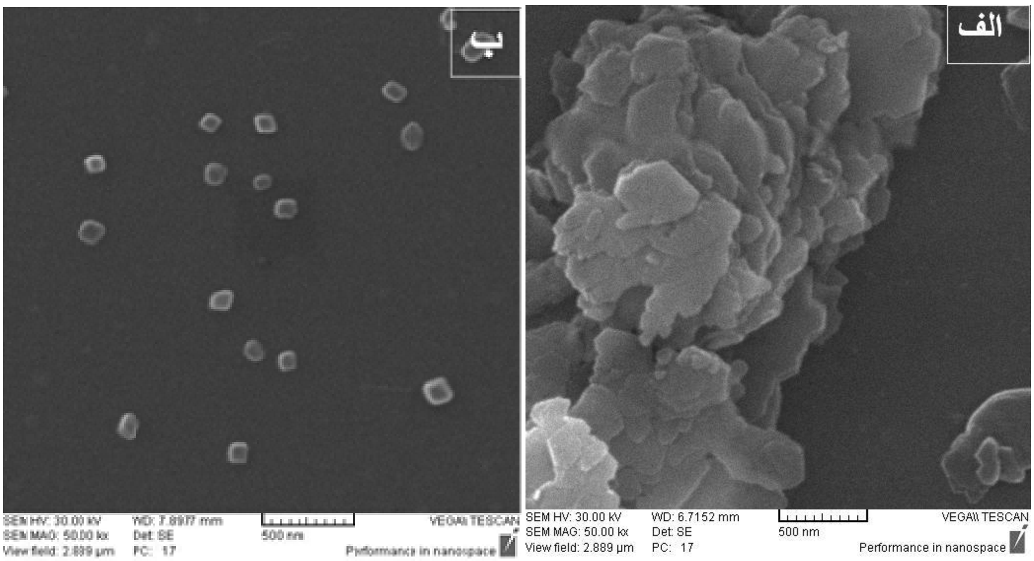
در الگوی XRD مربوط به نمونه‌ی آسیاکاری شده به مدّت زمان ۱ ساعت (شکل ٥- ب) و در زاویه‌ی ۳۱/٥٤°، پیک اصلیِ مربوط به فاز ژلنیت دیده می‌شود. در نمونه‌ی دیگری که ۱۲ ساعت آسیاکاری شده است، فاز آنورتیت بسیار بیش‌تر از فاز ژلنیت تشکیل شده است. مقایسه‌ی شکل‌های (٤- ب) و (٥- پ) نشان می‌دهد که در نمونه‌ی آسیاکاری نشده، با افزایش زمان کَلسینه شدن در دمای ۹۰۰ °C و حتی تا ۲٤ ساعت محصول اصلی واکنش ژلنیت بوده و برای تشکیل آنورتیت، لازم است تا دما افزایش یابد، در حالی‌که در نمونه‌ی آسیاکاری شده به‌مدّت زمان ۱۲ ساعت و پس از ۱ ساعت تَکلیس شدن در دمای ۹۰۰ °C، آنورتیت محصول اصلی واکنش است. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که آسیاکاری با کاهش اندازه‌ی ذرات مواد اولیّه، همگنی بیش‌تر و نیز اثرات مکانوشیمیایی، بر روی محصولات نهایی واکنش مؤثر است.

تأثیر کاهش اندازه‌ی ذرات بر مواد اولیّه را می‌توان در شکل (٦) مشاهده کرد. در شکل (٦- الف)،

ذرات به‌صورت توده‌ای مشاهده می‌شوند. در این شکل، ذرات صفحه‌ای شکل کائولینیت و بقیه کَلسیت می‌باشند. همان‌گونه که در شکل (٦- ب) مشاهده می‌شود، آسیاکاری سبب شده است تا اندازه‌ی میانگین ذرات کاهش یافته و حتی ذراتی در حدود ۱۰۰ نانومتر در تصویر دیده شوند. افزون بر این، مورفولوژی ذرات از حالت صفحه‌ای خارج شده است.



شکل ۵ الگوی پراش اشعه‌ی ایکس مربوط به نمونه‌های کَلسینه شده در دمای $900\ ^\circ C$ به‌مدّت زمان ۱ ساعت: الف) آسیا نشده، ب) آسیا شده به‌مدّت زمان ۱ ساعت و پ) آسیا شده به‌مدّت زمان ۱۲ ساعت



شکل ٦ تصویرهای SEM از مخلوط کَلسیت و کائولن: (الف) قبل از آسیاکاری و (ب) بعد از آسیاکاری

نتیجه‌گیری

۱- بررسی پیک‌های گرمازا در نمودار DTA نمونه‌ها نشان داد که در دمای حدود ۹۹۰ °C، ژلنیت ترکیب اصلی می‌باشد و با افزایش دما، آنورتیت و مولایت تشکیل می‌شوند.

۲- کَلسینه شدن دوباره‌ی نمونه‌ی حاوی فاز ژلنیت در دمای ۱۲۰۰ °C، منجر به تشکیل فاز آنورتیت شد، و این نشان می‌دهد که فاز ژلنیت به‌عنوان فاز میانی قبل از تشکیل آنورتیت تشکیل شده است.

۳- آسیاکاری علاوه بر کاهش اندازه‌ی ذرات، سبب افزایش انرژی درونی و تسهیل وقوع واکنش ذرات پودر شد. در نمونه‌های آسیاکاری نشده که در دمای ۹۰۰ °C کَلسینه شده بودند، عملاً ژلنیت فاز اصلی بود و افزایش زمان کَلسینه شدن حتی تا ۲۴ ساعت، تأثیر چندانی بر تشکیل فاز آنورتیت نداشت. در این شرایط، لازم بود تا دمای کَلسینه شدن تا ۱۲۰۰ °C افزایش یابد، درحالی‌که در نمونه‌ی آسیاکاری شده تنها با ۱ ساعت تَکلیس در دمای ۹۰۰ °C، فاز اصلی آنورتیت در الگوی XRD نمونه‌ها دیده شد.

مراجع

1. D.W. Oconnell, C.Birkinshaw and T.F.Odwyer, ”Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review”, Bioresource Technology,Vol. 99, pp. 6709–6724, (2008) .
2. S.M .Auerbach, K. Carrado, P. Dutta, “*Zeolite science and technology*”, Marcel Dekker INC,(2003).
3. V.K. Jhaa, Y. Kameshima, A.Nakajima, K.Okadaa, K. J.D. MacKenzie, “*Uptake properties of* Ni^{2+} *by* $nCaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$ *(n = 1–4) prepared from solid-state reaction of kaolinite and calcite*”, Journal of Hazardous Materials, B,Vol. 123, pp. 281–287, (2005).
4. M. S. Saghian, R. Naghizadeh, H. Sarpoolaky, "Cation uptake properties of calcium aluminosilicate", Iranian journal of Materials Science and Engineering, vol. 10, No. 2, pp. 39-47,(2013).
5. K. Okada, N. Watanabe, V. K. Jha, Y. Kameshima, A.Yasumor and J.D.Mackenzie, “*Uptake of various cations by amorphous* $CaAl_2Si_2O_8$ *prepared by solid-state reaction of kaolinite with* $CaCO_3$”, Journal of Material Chemistry,vol.13, pp. 550-556, (2003).
6. W.D.Kingery, H.K Brown, D.R.Uhlmann, " *Introduction to Ceramics*", Wiley publication: (1975).
7. K.Okada, N.Watanabe, K.Jha, Y.Kameshima, V.Jha, Y.Kameshima, A.Yasumori and J.D. MacKenzie," *Effects of grinding and firing conditions on* $CaAl_2Si_2O_8$ *phase formation by solid-state reaction of kaolinite with* $CaCO_3$", Applied Clay Science,vol. 23, pp. 329– 336, (2003).
8. R.C.Mackenzie, A.A.Rahman and H.M.Moir, "*Interaction of kaolinite with calcite on heating*" , Thermochimica Acta, vol. 121, pp. 51-69, (1987).
9. K.Traore, T.S.Kabre and P.Blanchart, "*Gehlenite and anorthite crystallization from kaolinite and calcite mix*", Ceramics International,vol. 29, pp. 377–383, (2003).
10. M. Djuric, B. Zivanovic, L.P.Stojkanovic and J. Ranogajec, “Computerized *thermodynamic analysis*

of reactions during sintering of CaO-Al_2O_3-SiO_2 system", Cement and Concrete Research, vol. 22, pp. 139-148 (1992).

11. C. Suryanarayana, "*Mechanical alloying and milling*" Progress in Materials Science, vol. 46 ,pp-184(2001).